Über die

Sulfurierung des o-Nitro-o-kresols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Würde

eines

Doktors der technischen Wissenschaften

der

Kgl. Bayer. Technischen Hochschule München

vorgelegt von

Wilhelm Heilbronner,
aus Kaiserslautern (Pfalz).

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1906.

München 1906.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Über die

Sulfurierung des o-Nitro-o-kresols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Würde

eines

Doktors der technischen Wissenschaften

der

Kgl. Bayer. Technischen Hochschule München

vorgelegt von

Wilhelm Heilbronner,
aus Kaiserslautern (Pfalz).

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1906.

ACAD
LUGD
BIBL

München 1906.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

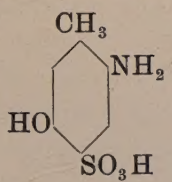
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Kgl. Bayer. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. Gustav Schultz, für seine freundliche Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Einleitung.

Bei dem Studium der Amidophenol- und Amidokresolsulfosäuren, dem ich mich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. G. Schultz widmete, fand ich, dass vor allem die Litteratur der Amidokresolsulfosäuren noch sehr grosse Lücken aufweist. Von dreissig möglichen Isomeren sind sechs bekannt und nur vier vollständig ihrer Konstitution nach aufgeklärt. Bei den entsprechenden Nitrosäuren sind die Lücken noch grösser, indem bisher nur zwei isoliert wurden, von denen nur eine der Konstitution nach bekannt ist. Im Nachfolgenden sei ein Auszug der Litteraturangaben über die bekannten Amido- und Nitrokresolsulfosäuren gegeben.

Eine Amidokresolsulfosäure von der Konstitution:



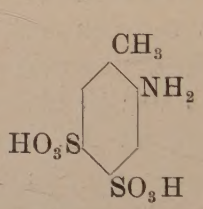
erhielt Gattermann[1]) bei der Elektrolyse einer Lösung von o-Nitrotoluol-p-sulfosäure in rauchender Schwefelsäure. Aus

[1]) B. 27, 1938.

Natriumacetat umkristallisierend erhielt er die Säure in Form glänzender, breiter Nadeln, die beim Erhitzen sich zersetzen.

Eine andere Amidokresolsulfosäure, die sogen. Säure III, erhielt Oehler,[1]) indem er p-toluidindisulfosaures Natrium sechs Stunden lang unter Druck mit 50%iger Natronlauge auf 200° erhitzte. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und die freie Amidokresolsulfosäure durch Ansäuern mit Salzsäure ausgeschieden. Aus Wasser umkristallisiert, wird sie in Blättchen oder derben Kristallen erhalten, welche schwach bräunlich sind. Ihr Natriumsalz kristallisiert in farblosen Nadeln, oder langen, schmalen Tafeln mit 1 Mol. Kristallwasser. Charakterisiert wird noch diese Säure damit, dass sie sich mit Eisenchlorid fast gar nicht färbt.

Oehler[2]) erhielt noch eine zweite Amidokresolsulfosäure, die sogen. Säure IV, indem er Toluidindisulfosäure von der Konstitution



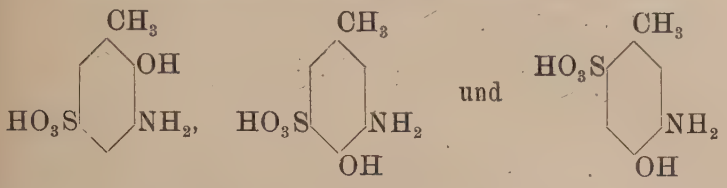
ebenfalls sechs Stunden lang unter Druck mit 50%iger Natronlauge auf 200° erhitzte. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und die Säure IV durch Salzsäure ausgeschieden. Sie kristallisiert in farblosen Blättchen oder Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure IV schwach rotviolett. Das Natriumsalz bildet grosse Tafeln, die an der Luft verwittern.

Die Konstitution sowohl der Säure III als auch der Säure IV ist nicht aufgeklärt.

---

[1]) D.R.P. 74111.
[2]) D.R.P. 79120.

Drei weitere Amidosäuren von den Konstitutionen:

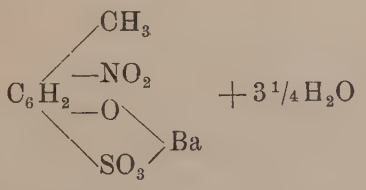


wurden von den Höchster Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning[1]) dargestellt.

Die 3-Amido-2-kresol-5-sulfosäure wird aus der 2-Kresol-5-sulfosäure durch Nitrieren und darauffolgende Reduktion erhalten. Die 3-Amido-4-kresol-5-sulfosäure entsteht in analoger Weise aus der 4-Kresol-5(3)-sulfosäure und die 3-Amido-4-kresol-6-sulfosäure ebenso aus der 4-Kresol-6(2)-sulfosäure.

Alle drei Amidosäuren sind ungefärbte Substanzen. Die drei freien Säuren sind ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und lassen sich aus heissem umkristallisieren. Ihre Diazoverbindungen sind gelb gefärbt; die der ersten und zweiten Säure ist leichter löslich als die der dritten.

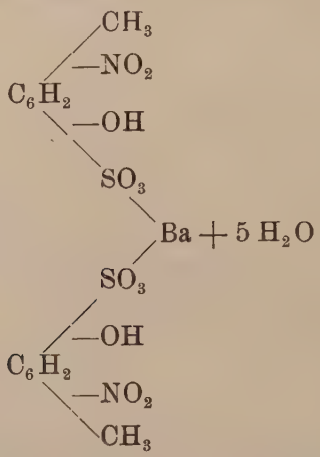
Von den beiden bekannten Nitrosäuren hat eine Hayduck[2]) dargestellt. 2-Toluidin-4-sulfosäure löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von Diazosäure $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot SO_3 \cdot N_2$, welche beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und Nitrokresolsulfosäure zerfällt. Letztere bildet zerfliessliche, körnige Kristalle. Von dieser Säure hat Hayduck das neutrale Baryumsalz



[1]) D.R.P. 134163.
[2]) A. 172, 218.

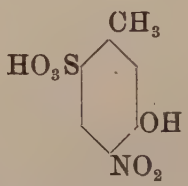
in Form orangeroter Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind, hergestellt.

Ebenso hat er das saure Baryumsalz



als honiggelbe, flache monokline Prismen erhalten. Diese sind in heissem Wasser leichter löslich als das neutrale Salz. Von dieser Säure kennt man die Stellung der Nitrogruppe nicht.

Die andere noch bekannte Nitrokresolsulfosäure wurde von der Chemischen Fabrik von Heyden, A.-G., in Radebeul bei Dresden[1]), durch Sulfurieren von m-Kresol und nachheriges Nitrieren gewonnen. Sie hat die Konstitution

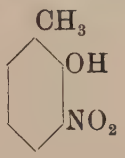


Weitere Angaben sowohl über Amido- als auch über Nitrokresolsulfosäuren waren in der Litteratur nicht zu finden. Es ist daraus ersichtlich, dass diese nicht nur grosse Lücken

[1]) D. R. P. 129283.

aufweist, sondern, dass auch über die bekannten Säuren ziemlich mangelhafte Angaben gemacht sind. Denn von keiner der gerade vorher angeführten Amidosäuren ist die entsprechende Nitrosäure und umgekehrt ist auch von keiner erwähnten Nitrosäure die entsprechende Amidosäure bekannt.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. G. Schultz sollen nun die bekannten Nitro- und Amidokresole in Nitro- bezw. Amidokresolsulfosäuren übergeführt und dieselben näher studiert werden. Mir fiel die Aufgabe zu, das Nitrokresol



zu sulfurieren.

Experimenteller Teil.

Orthonitroorthokresol.

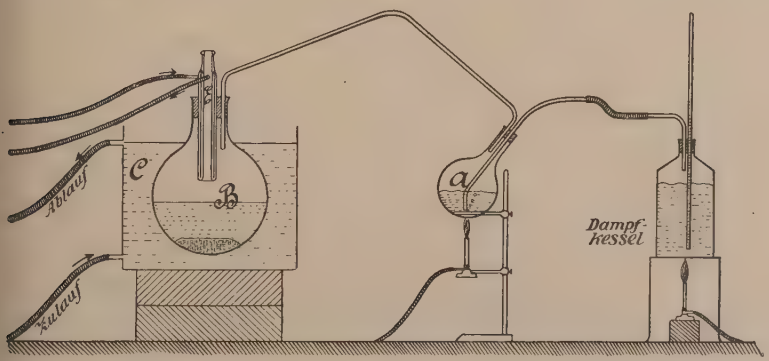
$C_6H_3^{(1)} \cdot CH_3 \cdot OH^{(2)} \cdot NO_2^{(3)}$.

Nach A. W. Hofmann und W. v. Miller[1]) entsteht dieser Körper neben dem p-Produkt durch Eintropfenlassen einer Lösung von zwei Teilen o-Kresol in zwei Teilen Eisessig in ein kalt gehaltenes Gemisch von drei Teilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und sechs Teilen Eisessig. Ich zog es jedoch vor, das Nitrokresol nach einer analogen Methode, wie sie in der Technik zur Darstellung des Nitrophenols angewendet wird, herzustellen. Die besten Resultate ergaben folgende Versuchsbedingungen:

300 g o-Kresol werden in 600 g Benzol gelöst und im Laufe von zwei Stunden in 1600 g Salpetersäure von 25° Bé (spez. Gew. 1,21) unter Anwendung eines guten Rührwerkes einfliessen gelassen. Die Temperatur wird auf ungefähr 20° gehalten. Nachdem alles Kresol zugegeben ist, wird noch etwa eine Stunde lang tüchtig weiter gerührt. Es wird dann das Gemisch noch einige Zeit stehen gelassen und im Scheidetrichter die Nitriersäure von der Benzollösung getrennt, was freilich manchmal erst nach einer einmaligen Filtration mög-

[1]) B. **14**, 568.

lich ist. Es scheidet sich nämlich häufig schon Nitroprodukt aus, das um einzelne Benzoltropfen feine Häutchen bildet. Der Filterrückstand wird dann zur Benzollösung gegeben und diese dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das o-Produkt geht mit den Wasserdämpfen über, während das p-Produkt zurückbleibt. Das Benzol, das einiges o-Produkt enthält, destilliert zuerst. Ist alles Benzol übergegangen, was man daran erkennt, dass sich Destillationsprodukt im Kühler abzusetzen beginnt, wechselt man die Vorlage. Da es jedoch öfters vorkommt, dass das sich absetzende o-Nitrokresol den Kühler verstopft, wurde von der gewöhnlichen Anordnung



Abstand genommen und folgende Abänderungen getroffen, wie sie aus vorstehender Figur ersichtlich sind:

Der Wasserdampf wird wie gewöhnlich von dem Dampfkessel in den Rundkolben A geleitet, der das Gemisch der beiden Nitroprodukte enthält. Die aus letzterem entweichenden Dämpfe werden in einen geräumigen Kolben B geleitet, der mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen ist, durch dessen eine Bohrung die Zuleitung geht, während sich in der andern ein Walther'scher Kühler E befindet. Der ganze Kolben B steht in einer Kühlvorrichtung C. Die überströmenden Dämpfe verdichten sich im Kolben, wobei

das Nitroprodukt teils geschmolzen den Boden bedeckt, teils sich fest am Kühler ansetzt. Sollte es vorkommen, dass sich der Kühler verstopft, so kann das Produkt mit einem Glasstabe leicht entfernt werden, ohne die Destillation zu unterbrechen und ohne den Apparat auseinander zu nehmen. Nachdem das o-Nitrokresol zum grössten Teile übergegangen ist, unterbricht man die Destillation, da bei längerem Durchleiten des Wasserdampfes auch p-Produkt spurenweise mit übergeht. Zur Gewinnung des wenn auch nicht ganz reinen p-Nitrokresols gibt man den Kolbenrückstand in eine geräumige Schale und setzt so lange feste Soda zu, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfindet und beim Aufkochen fast alles in Lösung geht. Hierauf wird filtriert und mit 450 g Natronlauge versetzt und aufgekocht, wobei beim Stehenlassen das p-Nitro-o-kresolnatrium auskristallisiert. Dasselbe wird dann in möglichst wenig Wasser gelöst, das p-Produkt durch Zusetzen von konzentrierter Salzsäure frei gemacht und aus Alkohol umkristallisiert. Um das in dem Benzol enthaltene o-Produkt zu gewinnen, macht man mit Natronlauge alkalisch und unterwirft die Lösung der Wasserdampfdestillation, wobei reines Benzol übergeht. Ist alles übergegangen, so säuert man wieder an und setzt die Destillation wieder fort. Das Destillat, welches das o-Produkt zum grössten Teil ungelöst enthält, stellt man am besten einige Zeit in eine Kältemischung, wobei noch etwas Nitroprodukt ausfällt. Letzteres wird abfiltriert, auf Ton gestrichen und hernach aus Alkohol umkristallisiert, wobei es sich in Form hellgelber Nadeln ausscheidet, die bei 69,5° C schmelzen. Das o-Nitrokresol sublimiert leicht in Form hellgelber, flacher Nadeln. Die Ausbeute beträgt: 105—120 g (25—28 % der Theorie) o-Produkt und 300—320 g (71—75 % der Theorie) unreines p-Produkt.

Orthonitroorthokresolsulfosäure.

$C_6H_2 \cdot CH_3^{(1)} \cdot OH^{(2)} \cdot NO_2^{(3)} \cdot SO_3H^{(5)} \cdot + 3H_2O.$

Zur Gewinnung der Nitrosulfosäure wurde zuerst der Versuch gemacht, sie durch Einwirkenlassen von konzentrierter Schwefelsäure auf Nitrokresol bei gewöhnlicher Temperatur zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, dass die Sulfuration in diesem Falle unvollständig war, indem beim Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser sich noch unverändertes Nitrokresol ausschied. Es wurde nun dazu übergegangen, das Gemisch auf dem Wasserbade vier Stunden lang zu erhitzen. Es ergab sich dabei nicht nur eine vollständige Sulfuration, sondern vor allem ein einheitliches Reaktionsprodukt. Bei folgenden Versuchsbedingungen kann man am glattesten zur Nitrosäure kommen:

In einem kleinen Rundkolben mit etwa 250 g Inhalt werden 20 g Nitrokresol mit 40 g konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der anfangs dünnflüssigen Reaktionsmasse kristallisiert gegen Schluss der Reaktion die Nitrosäure in dem Masse aus, dass der ganze Kolbeninhalt fest wird. Man tut auch gut daran, das in die Höhe sublimierte Nitrokresol öfters zu entfernen und dem Reaktionsgemisch wieder beizugeben und vor allem vor dem Herausnehmen der Nitrosäure den oberen Teil des Kölbchens, so gut als möglich, davon zu befreien. Man saugt über Glaswolle ab, streicht auf Ton und lässt im Vacuumexsiccator trocknen. Die Ausbeute beträgt dabei 30—34 g unreine Nitrosäure. Man kann sie noch insofern verbessern, als man zu dem verdünnten Filtrat Chlorbaryum setzt, vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryum abfiltriert, aufkocht und stehen lässt. Dabei scheidet sich das saure Baryumsalz der Nitrosäure in schönen, zu Gruppen vereinigten gelben Schuppen aus. Zur Reinigung der Nitro-

säure löst man sie in möglichst wenig Aceton und gibt dann so viel Chloroform dazu, bis eine Trübung entsteht. Man erwärmt dann schwach, filtriert eventuell und lässt dann an einem kühlen Ort längere Zeit stehen, wobei die Säure in gelben, öfters durchwachsenen derben Säulen kristallisiert. Die so umkristallisierte Säure enthält 3 Mol. Kristallwasser. An der Luft ist sie sehr beständig. Im Exsiccator verliert sie 2 Mol. Wasser und wird hygroskopisch, so dass sie beim Stehen an der Luft verläuft. In Wasser ist die Säure ziemlich leicht löslich. Ebenso in Alkohol, Äther und Aceton. In Essigsäureäthylester löst sie sich weniger leicht. In Chloroform ist sie fast unlöslich. Mit Basen liefert sie zwei Reihen Salze: die sauren Salze (es ist nur der Schwefelsäurerest abgestumpft) und die neutralen Salze (es ist auch der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch Metall ersetzt). Da sich nun vor allem die Sulfogruppe absättigt und da auch die Färbung der neutralen Salze sehr intensiv ist, im Gegensatz zu den schwach gefärbten sauren Salzen, so dass bei Beginn der Neutralisation des Phenols ein deutlicher Farbenumschlag entsteht, so eignet sich die Säure zu Titrationen. Kocht man die Lösung eines neutralen Salzes mit Salzsäure, so kristallisiert beim Erkalten das saure Salz aus. Mit Schwefelsäure kann man sowohl aus den neutralen als auch aus den sauren Salzen die Nitrosäure frei machen.

Zur Erkennung der Zusammensetzung der Nitrosäure wurden folgende Analysen ausgeführt:

I. 0,4936 g lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 120° C 0,0929 g, was 18,82% entspricht. Auf Nitrosäure + $3H_2O$ berechnet, ergeben $3H_2O$ 18,81%.

II. 1,3320 g lufttrockene Substanz verlor im Vacuumexsiccator 0,1722 g, was 12,93% entspricht. Auf

Nitrosäure + $3H_2O$ berechnet, ergeben $2H_2O$ 12,54%.

III. 0,2534 g exsiccatortrockene Substanz (Nitrosäure + H_2O) gab mit Kupferoxyd gemischt bei der Verbrennung im mit chromsaurem Blei gefüllten Rohr 0,3084 g Kohlensäure und 0,0856 g Wasser.

IV. 0,1576 g exsiccatortrockene Substanz gab mit Kupferoxyd gemischt bei der Verbrennung in mit Bleichromat gefülltem Rohr 7,9 ccm feuchten Stickstoff bei 11° C und 734 mm Barometerstand.

V. 0,1248 g exsiccatortrockene Substanz gab mit konzentrierter Salpetersäure im Bombenrohr (nach Carius) erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt 0,1146 g Baryumsulfat.

Berechnet für: $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot NO_2 \cdot SO_3H + H_2O$ = $C_7H_9O_7NS$	Gefunden:
C = 33,46%	33,19%
H = 3,59%	3,75%
N = 5,58%	5,77%
S = 12,75%	12,61%

Salze der Orthonitroorthokresolsulfosäure.

Wie schon bei den Eigenschaften der Nitrosäure erwähnt wurde, bildet diese zwei Reihen Salze. Im einen Falle ist nur der Wasserstoff der Sulfogruppe durch Metall ersetzt — die sogen. sauren Salze — im anderen Fall dagegen ist sowohl dieser als auch der Wasserstoff der Phenolgruppe durch Metall ersetzt — die sogen. neutralen Salze —.

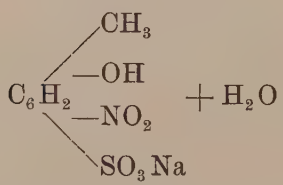
A. Saure Salze.

I. Saures Natriumsalz.

Dasselbe wird erhalten durch Eintragen einer ziemlich konzentrierten Lösung von Nitrosäure in Wasser in eine kalt gesättigte Kochsalzlösung. Dabei scheidet sich das saure Natriumsalz, falls die Lösungen konzentriert genug waren, in Form eines hellgelben Kristallbreies sofort aus. Durch Umkristallisieren aus wenig Wasser wird es in Form hellgelber, glänzender, zu Blättchen vereinigter Nädelchen erhalten.

I. 1,2891 g lufttrockene Substanz verlor auf 130° erhitzt 0,0886 g Wasser.

II. 1,2891 g lufttrockene Substanz gab beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0,3510 g Natriumsulfat.



Berechnet für:	Gefunden:
H_2O = 6,59%	6,87%
Na = 8,42%	8,82%

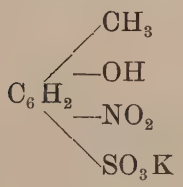
II. Saures Kaliumsalz.

Dasselbe wurde in analoger Weise wie das Natriumsalz hergestellt, durch Eintragen einer konzentrierten wässerigen Nitrosäurelösung in eine kaltgesättigte Lösung von Chlorkalium. Auch hier scheidet sich das saure Salz direkt in

Form eines Kristallbreies aus. Durch Umkristallisieren aus wenig Wasser wird es rein erhalten in Form feiner, blassgelber Nädelchen, die beim Filtrieren sich filzartig zusammenballen. In Wasser sind dieselben ziemlich leicht löslich.

Die Substanz büsste selbst beim Erwärmen auf 140° C nichts von ihrem Gewichte ein. Das Kaliumsalz kristallisiert also ohne Kristallwasser.

0,3284 g lufttrockene Substanz gab beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0,1025 g Kaliumsulfat.

Berechnet für:	Gefunden:
	
K = 14,39%	14,01%

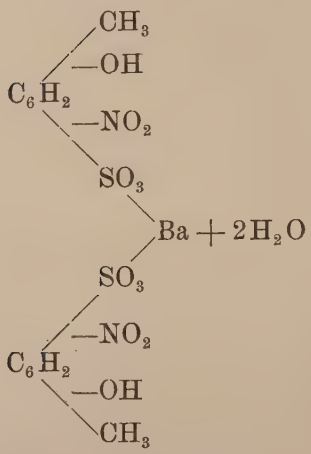
III. Saures Baryumsalz.

Da dasselbe in kaltem Wasser verhältnismässig schwer löslich ist, kann man es erhalten, indem man eine nicht zu verdünnte wässerige Lösung von Nitrosäure mit Chlorbaryumlösung kocht und erkalten lässt. Dabei scheidet sich das saure Baryumsalz in schönen, gelben, starkglänzenden Schuppen aus, die sich oft zu Gruppen vereinigen. Das Baryumsalz ist von den sauren Salzen der Nitrosäure in Wasser am schwierigsten löslich.

I. 1,2988 g lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 130° C 0,0730 g Wasser.

II. 0,2280 g lufttrockene Substanz gab beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0,0834 g Baryumsulfat.

Berechnet für: Gefunden:



$2H_2O$ = 5,65% 5,62%

Ba = 21,51% 21,50%

IV. Saures Strontiumsalz.

Bei demselben tritt eine merkwürdige Erscheinung auf. Kocht man eine wässerige, nicht zu verdünnte Nitrosäurelösung mit einer Strontiumchloridlösung und lässt rasch erkalten, so scheidet sich das saure Strontiumsalz in Form zitronengelber Nädelchen aus. Lässt man die Kristalle längere Zeit in der Mutterlauge stehen, so beobachtet man, wie die Nädelchen allmählich verschwinden und an ihre Stelle honiggelbe, zu Gruppen vereinigte Blättchen treten. Es verwandeln sich also die Nadeln in Blättchen von intensiverer Farbe. Werden die Blätter in heissem Wasser gelöst, so scheiden sich beim raschen Erkalten wieder Nädelchen aus. Einmal wurde folgende Erscheinung beobachtet: Aus einer ziemlich konzentrierten Lösung waren nach längerem Stehen nur einige honiggelbe Blättchen kristallisiert. Als nun das Kölbchen beim Nachsehen in die Hand genommen wurde, fing die ganze Lösung

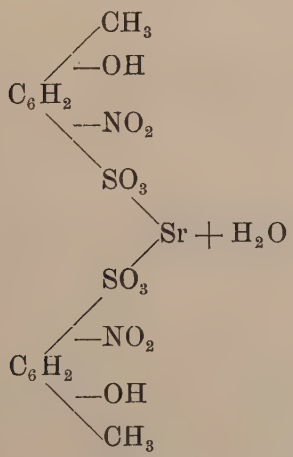
plötzlich zu kristallisieren an. Es schieden sich zitronengelbe Nädelchen in solcher Menge aus, dass der ganze Kolbeninhalt fest wurde.

Die beiden Kristallisationsprodukte unterscheiden sich sowohl durch Form und Farbe als auch durch den Kristallwassergehalt. Die Nädelchen kristallisieren mit $2^1/_2$ Mol. Kristallwasser, die Blättchen dagegen nur mit 1 Mol.

1. Honiggelbe Blättchen.

0,4901 g lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 130° C 0,0140 g Wasser.

Berechnet für: Gefunden:



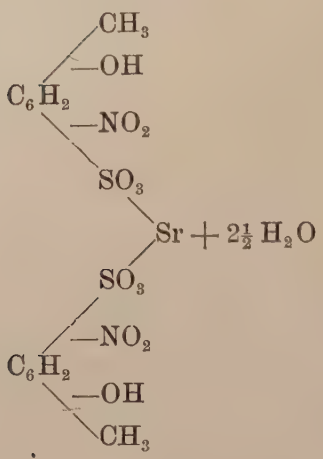
$H_2O = 3{,}16\,\%$ 2,86 %

2. Zitronengelbe Nadeln.

I. 0,3210 g lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 130° C 0,0231 g Wasser.

II. 0,3210 g lufttrockene Substanz gab mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht 0,0954 g Strontiumsulfat.

Berechnet für: Gefunden:



$2\frac{1}{2}\,H_2O$ = 7,54% 7,20%

Sr = 14,68% 14,18%

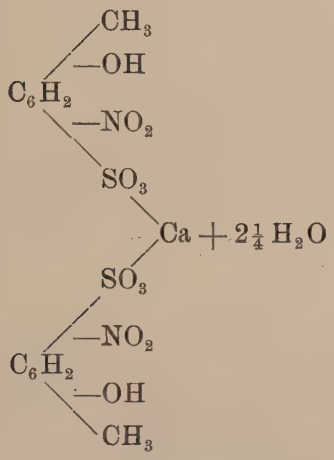
V. Saures Calciumsalz.

Dasselbe wird in analoger Weise wie das Baryumsalz durch Kochen einer wässerigen Nitrosäurelösung mit einer Chlorcalciumlösung erhalten. Es kristallisiert ähnlich wie das Baryumsalz in gelben, glänzenden Schuppen, die jedoch schwächer gefärbt sind. Es ist auch leichter in Wasser löslich.

I. 0,2500 g lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 130° C 0,0194 g Wasser.

II. 0,3886 g lufttrockene Substanz gab beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0,1012 g Calciumsulfat.

Berechnet für: Gefunden:



$2\frac{1}{4}\,H_2O = 7{,}44\%$ 7,76%

Ca $= 7{,}35\%$ 7,66%

B. Neutrale Salze.

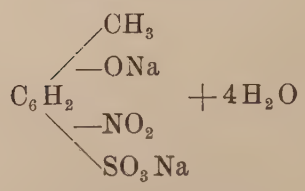
I. Neutrales Natriumsalz.

Zu einer Lösung von Nitrosäure in wenig Wasser wird eine berechnete heisse Lösung von kohlensaurem Natrium zufliessen gelassen. Unter Kohlensäureentwicklung färbt sich die anfangs gelbe Lösung plötzlich rot. Nachdem alle Natriumkarbonatlösung zugeflossen ist, erhitzt man noch so lange, bis die Lösung zu kristallisieren anfängt und lässt erkalten. Das neutrale Salz scheidet sich dann in Form roter, zu Warzen vereinigter Nädelchen aus. Durch Umkristallisieren aus wenig Wasser wird es gereinigt.

I. 0,5630 g lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 130° C 0,1147 g Wasser.

II. 0,6559 g lufttrockene Substanz gab beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0,2690 g Natriumsulfat.

Berechnet für: Gefunden:



$4H_2O = 20{,}63\%$ $20{,}37\%$

$Na_2 = 13{,}19\%$ $13{,}28\%$

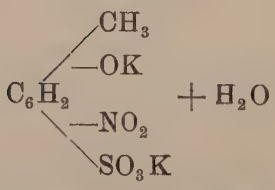
II. Neutrales Kaliumsalz.

Wird analog dem Natriumsalz durch Zufliessenlassen einer berechneten Kaliumkarbonatlösung zu einer Lösung von Nitrosäure in Wasser erhalten. Es kristallisiert in Form gelblichroter, öfters durchwachsener Nadeln.

I. 0,9216 g lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 130° C 0,0490 g Wasser.

II. 0,5611 g lufttrockene Substanz gab beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0,2985 g Kaliumsulfat.

Berechnet für: Gefunden:



$H_2O = 5{,}50\%$ $5{,}32\%$

$K_2 = 23{,}85\%$ $23{,}84\%$

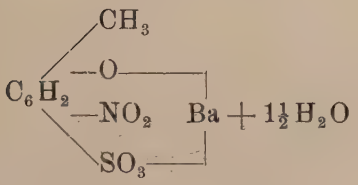
III. Neutrales Baryumsalz.

Man gibt zu einer heissen Lösung von Nitrosäure Baryumkarbonat im Überschuss und kocht auf. Es wird dann das überschüssige kohlensaure Baryum abfiltriert und die Lösung

erkalten gelassen. Dabei scheidet sich das neutrale Baryumsalz als kristallinischer Niederschlag aus. Dasselbe ist in Wasser viel schwieriger löslich, als das saure Salz und wird zur Reinigung aus viel Wasser umkristallisiert.

I. 0,0641 g lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 130° C 0,0044 g Wasser.

II. 0,1158 g lufttrockene Substanz gab beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0,0681 g Baryumsulfat.



	Berechnet für:	Gefunden:
$1\frac{1}{2}H_2O$	= 6,84%	6,86%
Ba	= 34,68%	34,58%

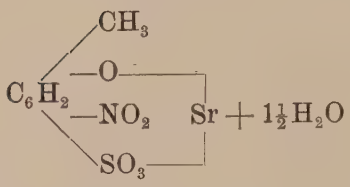
IV. Neutrales Strontiumsalz.

Wird analog dem Baryumsalz durch Zugabe von Strontiumkarbonat zu einer wässerigen Lösung von Nitrosäure erhalten. Nach dem Aufkochen filtriert man wieder von überschüssigem kohlensauren Strontium ab und lässt kristallisieren. Das neutrale Strontiumsalz scheidet sich dann in Form ganz kleiner roter Nädelchen aus, die in Wasser noch ziemlich schwer löslich sind, jedoch leichter als das neutrale Baryumsalz.

I. 0,2256 g lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 130° C 0,0176 g Wasser.

II. 0,0928 g lufttrockene Substanz gab beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0,0492 g Strontiumsulfat.

Berechnet für: Gefunden:



$1\frac{1}{2}H_2O = 7{,}81\,\%$ 7,80 %
Sr $= 25{,}34\,\%$ 25,29 %

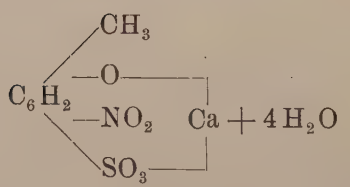
V. Neutrales Calciumsalz.

Wird wie die beiden vorhergehenden Salze durch Zugabe von Calciumkarbonat zu einer wässerigen Lösung von Nitrosäure erhalten. Nach dem Aufkochen und Abfiltrieren vom überschüssigen Kalk lässt man die Lösung erkalten, wobei das neutrale Calciumsalz in Form roter Nädelchen auskristallisiert. Dieselben sind in Wasser noch leichter löslich als das neutrale Strontiumsalz.

I. 0,0644 g lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 130° C 0,0135 g Wasser.

II. 0,0750 g lufttrockene Substanz gab beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0,0304 g Calciumsulfat.

Berechnet für: Gefunden:



$4\,H_2O = 20{,}99\,\%$ 20,96 %
Ca $= 11{,}66\,\%$ 11,92 %

Zusammenstellung der aus der Nitrosäure hergestellten Salze.

Saure Salze		Neutrale Salze	
Formel	Aussehen	Formel	Aussehen
$C_7H_6O_6NSNa + H_2O$	hellgelbe, flache Nädelchen, die sich gerne aneinander schichten.	$C_7H_5O_6NSNa_2 + 4H_2O$	rote, zu Warzen vereinigte Nädelchen.
$C_7H_6O_6NSK$	feine, blassgelbe Nädelchen, die sich beim Absaugen zu einem Filze zusammenballen.	$C_7H_5O_6NSK_2 + H_2O$	gelblichrote, oft durchwachsene Nadeln.
$(C_7H_6O_6NS)_2Ba + 2H_2O$	starkglänzende, gelbe Schuppen.	$C_7H_5O_6NSBa + 1\,1/2\,H_2O$	roter, kristallinischer Niederschlag.
$(C_7H_6O_6NS)_2Sr + 2\,1/2\,H_2O$	zitronengelbe Nädelchen.	$C_7H_5O_6NSSr + 1\,1/2\,H_2O$	rote, mikroskopische Nädelchen.
$(C_7H_6O_6NS)_2Sr + H_2O$	honiggelbe, zu Gruppen vereinigte Blättchen.		
$(C_7H_6O_6NS)_2Ca + 2\,1/4\,H_2O$	glänzende, gelbe Schuppen.	$C_7H_5O_6NSCa + 4H_2O$	rote Nädelchen.

Orthoamidoorthokresolsulfosäure.

$C_6H_2 \cdot CH_3^{(1)} \cdot OH^{(2)} \cdot NH_2^{(3)} \cdot SO_3H^{(5)} + {}^1/_2 H_2O.$

Zuerst wurde versucht die Amidosäure durch Reduktion der Nitrosäure mittels Schwefelwasserstoff zu erhalten. Das so gewonnene Produkt war jedoch durch ausgeschiedenen Schwefel verunreinigt und beim Umkristallisieren aus Wasser trat Oxydation ein, wobei die Lösung sich immer mehr rot färbte. Auch war die Ausbeute immer eine ziemlich schlechte. Es wurden nun Versuche angestellt mit Zink und Salzsäure, Zinn und Salzsäure und Zinnchlorür und Salzsäure zu reduzieren, wobei die letzte Methode sich als einfachste und eleganteste erwies. Es wurde sowohl ein schön kristallisiertes reines Produkt, als auch eine gute Ausbeute erhalten. Für die Folge wurde daher immer diese Methode gewählt.

In einem Becherglas wurden 10 g Nitrosäure in wenig Wasser gelöst und erwärmt. Dazu wurde eine Lösung von 40 g technischem Zinnchlorür in 100 g konzentrierte Salzsäure gegeben, noch einige Zeit erwärmt und über Nacht an einem kühlen Orte stehen lassen. Dabei kristallisierte die Amidosäure in schönen, weissen, starkglänzenden Nädelchen aus. Diese wurden abgenutscht, mit wenig salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und auf Ton gebracht. Um sie ganz zinnfrei zu erhalten, wurde sie wieder in heissem, salzsäurehaltigem Wasser, dem einige Tropfen Zinnchlorür zugesetzt waren, gelöst, wobei sie beim Erkalten wieder auskristallisierte. Nachdem sie abgenutscht und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewascheu war, wurde sowohl mit Schwefelwasserstoff kein Zinnsulfid, als auch beim Verbrennen der Substanz auf dem Platinblech kein Rückstand erhalten. Die so erhaltene Amidosäure zeigte sich im trockenen Zustand als eine sehr beständige Substanz. Feucht an der Luft stehen lassen, färbte sie sich immer intensiver rot, was, wie schon vorher

angegeben, von einer Oxydation herrührt. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 10 g Nitrosäure ($+3H_2O$) 6 g Amidosäure, was 81,08 % der Theorie entspricht.

Der Versuch, ähnlich wie bei der Nitrosäure Salze herzustellen, scheiterte an der allzu leichten Oxydierbarkeit. Die ziemliche Beständigkeit der Amidosäure einerseits und die grosse Unbeständigkeit ihrer Salze andererseits, erklärt sich folgendermassen. Vor allem wird beim Umkristallisieren der Amidosäure Reduktionsmittel zugesetzt, während dies bei der Herstellung der Salze nicht gut möglich ist. Auch liegt bei der sogen. freien Amidosäure eigentlich ein inneres Salz [1]) vor. Die saure Sulfogruppe bindet den basischen Aminrest. Wird z. B. die Amidosäure mit überschüssigem Natriumkarbonat versetzt, so wird sowohl der Wasserstoff der Sulfogruppe, als auch des Phenols durch Natrium ersetzt. Dadurch, dass keine freie Phenolgruppe vorhanden ist, kann eine Oxydation derselben nicht leicht stattfinden. Man erhält deshalb auch beim Diazotieren die Diazolösung der Amidosäure. Die neutralen Salze lassen sich deshalb nicht isolieren, weil bei längerem Stehen sowohl als auch beim Erhitzen Oxydation eintritt. Bei den sauren Salzen — es ist nur die Sulfogruppe neutralisiert — ist sowohl eine freie Phenol- als auch Amingruppe in Orthostellung vorhanden und es tritt deshalb sehr leicht Oxydation ein. Es wird dabei ein Chinonimid — neuere Bezeichnungsweise Chinonimin [2]) — entstehen, da bei Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure wieder Amidosäure erhalten wurde. Die Lösung der Amidosäure gab mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. Bei Zusatz von Zinnchlorür verschwand die Rotfärbung und die Lösung zeigte eine schöne grünlichblaue Färbung, die beim Erhitzen wieder verschwand, wobei die Lösung fast farblos wurde. Die Rotfärbung rührte

[1]) vergl. R. Nietzki u. Th. Benckiser B. **17**, 708.
[2]) R. Willstätter u. A. Pfannenstiel B. **37**, 4606.

von der Oxydation der Amidosäure, während die blaugrünliche Färbung, die mit Eisenchlorid charakteristische Farbe war, wie sie die Amidophenol- und Amidokresolsulfosäuren zeigen.

Die Amidosäure gab im Exsiccator nichts von ihrem Kristallwassergehalte ab. Selbst beim Erhitzen im Thermostaten auf 150° hatte sie noch den grössten Teil davon. Über diese Temperatur hinaus konnte nicht gegangen werden, da schon Zersetzung eintrat. Die Substanz färbte sich anfangs rötlich und wurde dann immer dunkler. Jedoch ergaben die anderen Analysen auf Amidosäure $+ {}^1/_2\, H_2O$ berechnet stimmende Zahlen, sodass mit Bestimmtheit auf einen Kristallwassergehalt von ${}^1/_2\, H_2O$ geschlossen werden kann. Die Resultate der quantitativen Bestimmungen der einzelnen Bestandteile waren folgende:

I. 0,2246 g gaben mit Kupferoxyd gemischt bei der Verbrennung im mit Bleichromat gefüllten Rohre 0,0992 g Wasser und 0,3271 g Kohlensäure.

II. 0,2647 g gaben mit Salpetersäure oxydiert und mit Chlorbarium gefällt (nach Carius) 0,2854 g Baryumsulfat.

III. 0,1868 g gaben mit chromsaurem Kali gemischt bei der Verbrennung im mit Bleichromat gefüllten Rohre 10,3 ccm feuchten Stickstoff bei 13,5° C und 716 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot SO_3H + {}^1/_2\, H_2O$	
$= C_7H_9O_4NS + {}^1/_2\, H_2O$	
C = 39,62 %	39,72 %
H = 4,71 %	4,91 %
S = 15,09 %	14,81 %
N = 6,60 %	6,12 %

Folgendes sei jedoch noch nachträglich bemerkt:

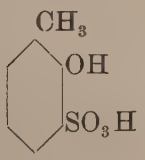
Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Amidosäure

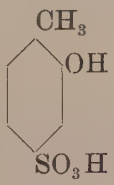
wurde zuerst versucht, im Schiffchen mit Kupferoxyd gemischt zu verbrennen. Dabei wurden jedoch immer zu kleine Werte erhalten. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dass im Schiffchen ein Teil der Kohle unverbrannt hinterblieb, die noch Stickstoff enthielt. Es wurde dann versucht, mit einem Gemisch von Bleichromat (9 Teile) und chromsaurem Kali (1 Teil) zu verbrennen. Jedoch erhielt ich auch hierbei zu niedere Werte und im Schiffchen verblieb ebenfalls nichtverbrannte Kohle. Erst bei Anwendung von chromsaurem Kali allein konnte zu einem stimmenden Resultate gelangt werden. Der grösste Teil des Stickstoffes wurde schon bei mässigem Erhitzen ausgetrieben. Der noch restierende Teil entwich erst bei starkem Glühen; dabei gab aber auch schon das chromsaure Kali Sauerstoff ab. Die Entwicklung wurde nun so lange dauern gelassen, bis die drei vorgelegten Kupferspiralen vollkommen oxydiert waren. Der so erhaltene Stickstoff war jedoch sauerstoffhaltig. Durch Zufliessenlassen einer Lösung von Pyrogallussäure (1 : 5) und etwas Kalilauge (1 : 3) wurde der Sauerstoff absorbiert und nach dem Nachwaschen mit Wasser konnte der Stickstoff gemessen werden.

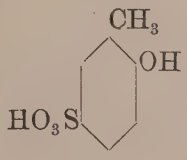
Konstitutionsermittlung.

I. Versuch.

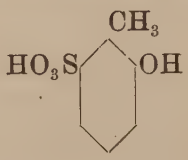
Es wurde folgende Überlegung gemacht. Wenn man in der Amidosäure die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt, so kommt man zu einer Kresolsulfosäure. Von denjenigen des o-Kresols sind folgende bekannt:







Es muss die bei Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff erhaltene Kresolsulfosäure eine von diesen drei oder sie kann nur die noch unbekannte von der Konstitution



sein.

Eine ziemlich gebräuchliche Methode zum Ersatz einer Amidogruppe durch Wasserstoff ist folgende: Man führt sie zunächst in die entsprechende Diazoverbindung über und diese wird beim Verkochen mit absolutem Alkohol unter Druck durch Wasserstoff ersetzt, wobei sich freier Stickstoff entwickelt.

Die zu diesem Zwecke notwendige Diazoverbindung wird gewonnen durch Einleiten eines Stromes von gasförmiger, durch Abkühlung möglichst von Wasserdämpfen befreiter salpetriger Säure in die Suspension der Amidosäure in Amylalkohol. Das Kölbchen, in dem die Säure sich befindet, wird mit Wasser gekühlt. Nach einiger Zeit geht die Amidosäure unter plötzlicher Wärmeentwicklung in Lösung. Man setzt das Einleiten noch etwas fort und gibt dann zur gekühlten Lösung etwas Alkohol und hierauf Äther. Durch letzteren Zusatz scheidet sich die Diazoverbindung als feine gelbe Nädelchen aus, die durch Stehenlassen in einer Kältemischung noch erheblich vermehrt werden können. Beim Stehen an der Luft nehmen die Nadeln eine ziegelrote Farbe an. Sie sind leicht löslich in Wasser und wässrigem Alkohol, in absolutem Alkohol und in Äther sind sie schwer löslich.

Dass dabei wirklich die Diazoverbindung erhalten wurde, geht aus folgendem hervor:

1. Eine Probe davon auf ein Platinblech gebracht, verpufft, wenn dasselbe in eine Flamme gehalten wird, unter Zurücklassung einer leicht verbrennbaren Kohle.

2. Beim Kochen mit Alkohol tritt Stickstoffentwicklung ein.
3. Die wässerige Lösung reagiert mit β-Naphtol unter Farbstoffbildung.

Um nun die Diazoverbindung, unter Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff, in Kresolsulfosäure überzuführen, wurde sie in einem starkwandigen Kolben in absolutem Alkohol suspendiert. Auf den Kolben wurde ein Walter'scher Kühler aufgesetzt und an diesen ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr angefügt, dessen abwärts gebogener Schenkel in eine Quecksilbersäule von ca. 300 mm eintauchte. Der Kolben wurde mittels eines Wasserbades erhitzt. Es trat lebhafte Stickstoffentwicklung ein und die Reaktionsmasse färbte sich anfangs rötlich und ward immer dunkler. Es hatte sich nicht, wie erwartet wurde, Kresolsulfosäure gebildet, sondern es war ein Farbstoff entstanden. Jedenfalls war anfangs Kresolsulfosäure entstanden, die sich jedoch mit überschüssiger Diazoverbindung zu einem Farbstoff gekuppelt hat.

Es konnte also nach dieser Methode nicht zu der Kresolsulfosäure gelangt, also auch kein Konstitutionsbeweis geliefert werden.

II. Versuch.

Diesem lag folgender Gedanke zu Grunde. Die Diazoverbindungen haben die Eigenschaft mit schwefligsaurem Natrium leicht kristallisierbare Verbindungen zu bilden. Diese gehen beim Behandeln mit reduzierenden Mitteln in die entsprechenden hydrazinosulfosauren Verbindungen über. Mittels Mineralsäure wird hieraus das Hydrazin frei gemacht, in welchem, beim Erwärmen mit oxydierenden Mitteln, wie Eisenchlorid, Kupfersulfat oder -acetat, unter Entwicklung von Stickstoff, die Hydrazingruppe durch Wasserstoff ersetzt wird.

Zu diesem Zwecke werden in einem Becherglas 7 g fein gepulverte Amidosäure unter Zugabe von 4 g Natriumkarbonat

in wenig Wasser gelöst, gegeben. Es wurde nun tropfenweise zu der durch Eiswasser gut gekühlten Lösung so lange konzentrierte Salzsäure zufliessen gelassen, bis durch Eintauchen von Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure darin wahrzunehmen war. Beim Stehenlassen in einer Kältemischung schied sich die Diazoverbindung in Form feiner gelber Nadeln aus. Nun wurde abgesaugt, in wenig Wasser wieder gelöst und mit einer Lösung von 25 g Natriumsulfit in Wasser, die jedoch vorher mit Soda gesättigt worden war, versetzt. Selbst bei längerem Stehen in einer Kältemischung schied sich aus dieser Lösung nichts aus. Erst beim Übersättigen mit Natriumchlorid kristallisierte das diazosulfosaure Salz aus. Es wurde von der Mutterlauge abgesaugt und auf Ton gestrichen. Das so erhaltene Produkt war ziemlich unbeständig; die anfangs hellgelbe Farbe ging in eine rotgelbe über. Als die Mutterlauge erwärmt wurde, begann sich nochmals während des Anwärmens diazosulfosaures Salz auszuscheiden, das noch dunkler gefärbt war. Es wird dies so zu erklären sein.[1]) Das in der Kälte ausfallende diazosulfosaure Salz ist die labile Form desselben; beim Erwärmen tritt nun Umlagerung ein und es entsteht die beständigere stabile Form. Hantzsch[2]) sucht diese Verschiedenheit durch nachstehende Formeln zu veranschaulichen:

Die labile Form

$$\begin{array}{r} C_6H_2 \cdot SO_3Na \cdot CH_3 \cdot ONa \cdot N \\ \| \\ NaO_3S \cdot N \end{array}$$

geht in die stabile Form

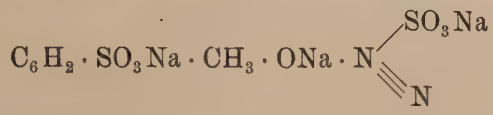
$$\begin{array}{l} C_6H_2 \cdot SO_3Na \cdot CH_3 \cdot ONa \cdot N \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad N \cdot SO_3Na \end{array}$$

über.

---

[1]) vergl. B. **34**, 1680.
[2]) B. **27**, 1702.

Oder nach Blomstrand-Strecker[1]) und E. Fischer[2])



labil

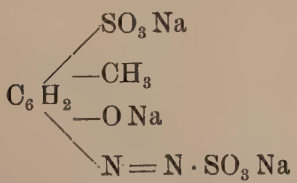
$$C_6H_2 \cdot SO_3Na \cdot CH_3 \cdot ONa \cdot N = N \cdot SO_3Na$$

stabil.

Die labile Verbindung ist in Wasser leichter löslich als die stabile, wodurch das nochmalige Ausscheiden beim Anwärmen erklärlich ist. Die Ausbeute betrug ca. 9 g chlornatriumhaltige Substanz. Durch Umkristallisieren aus wenig Wasser wurde das diazosulfosaure Salz in Form roter Nädelchen ohne Kristallwasser rein erhalten. Aus Fehling'scher Lösung wurde selbst beim Kochen kein Kupferoxydul abgeschieden.

0,0601 g diazosulfosaures Salz gab beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure 0,0361 g Natriumsulfat.

Berechnet für: Gefunden:



$Na_3 = 19{,}06\,\%$ $19{,}47\,\%$.

Zur Überführung des diazosulfosauren Salzes in das Hydrazin wurde zuerst versucht, dasselbe durch Eintragen der Lösung des diazosulfosauren Salzes in eine durch Kältemischung stark gekühlte Lösung von Zinnchlorür in kon-

[1]) B. **10**, 1537 u. B. **29**, 738 (Ref.).
[2]) A. **190**, 100.

zentrierter Salzsäure zu erhalten. Dabei entstand jedoch wieder die ursprüngliche Amidosäure.

Es wurde alsdann nachfolgende Methode angewendet:

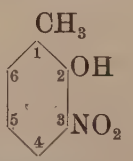
3 g reines diazosulfosaures Salz wurden in wenig Wasser gelöst und mit 50 g 3%igem Natriumamalgam bei Zimmertemperatur so lange geschüttelt, bis sich das Quecksilber zum grössten Teile wieder abgeschieden hatte. Es wurde noch einige Zeit stehen lassen und die Lösung dann von dem nun wieder vollständig flüssig gewordenen Quecksilber abgegossen. Die Farbe der Lösung war etwas heller geworden. Fehling'sche Lösung wurde damit reduziert. Das Salz aus der Lösung zu isolieren gelang nicht.

Es wurde nun versucht, das Hydrazin daraus herzustellen. Auf Zusatz von Mineralsäure trat jedoch unter lebhafter Gasentwicklung Zersetzung ein.

Auf diese Weise die Konstitutionsermittlung durchzuführen, gelang ebenfalls nicht.

III. Versuch.

Da es überhaupt fraglich schien, ob die Kresolsulfosäure aus der Amidosäure zu erhalten sei, wurde nun versucht, den Konstitutionsbeweis in ganz anderer Richtung zu erbringen. Bei näherer Betrachtung der Sulfurierung des o-Nitro-o-kresols wurde nachfolgende Erwägung gemacht:



1. Die Nitrogruppe dirigiert beim Sulfurieren die Sulfogruppe in Metastellung. Da 1 besetzt ist, könnte nur 5 in Betracht kommen.

2. Die Phenolgruppe würde bewirken, dass die Sulfogruppe in Ortho- oder Parastellung zu ihr treten würde. Da nun beide Orthostellen (1 und 3) besetzt sind, würde auch in diesem Falle die Sulfogruppe nach 5 gelenkt.

3. Die Methylgruppe würde sie allerdings nach 4 verweisen.

Da nun zwei Gruppen und zwar diejenigen, die am meisten reaktionsfähig sind, sie nach 5 und nur eine nach 4 dirigieren würde, so ist anzunehmen, dass die Sulfogruppe nach 5 gehen wird. In diesem Falle wäre aber die Säure identisch mit der nach dem Patent Nr. 134163 der Höchster Farbwerke durch Nitrieren der 2-Kresol-5-sulfosäure entstehenden Nitrokresolsulfosäure. Dieselbe ist jedoch noch nicht isoliert, sondern gleich zur Amidosäure reduziert worden. Es galt daher die nach dem Höchster Verfahren gewonnene Nitrosäure zu charakterisieren und zu sehen, ob sie wirklich mit der durch Sulfurieren von o-Nitro-o-kresol erhaltenen identisch sei.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst die 2-Kresol-5-sulfosäure dargestellt. Nach Hantke[1]) entsteht dieselbe beim Behandeln von o-Kresol mit Schwefelsäure in der Kälte. Die freie Säure wird aus dem Baryumsalz durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure und Eindunstenlassen im Vacuumexsiccator erhalten. Das Kaliumsalz $C_7H_7SO_4K$ kristallisiert aus wässeriger, alkoholischer Lösung in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen. Das Baryumsalz $(C_7H_7SO_4)_2Ba$ ist in kaltem Wasser schwer löslich und kristallisiert in schönen, grossen, weissen Blättchen. Die Säure liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ein Dinitrokresol vom Schmelzpunkt 85—86° C.

---

[1]) B. 20, 3210.

Da beim Sulfurieren von o-Kresol mit konzentrierter Schwefelsäure ein Teil unangegriffen blieb, wandte ich rauchende Schwefelsäure (8% SO_3) an. Dieselbe wurde im Laufe einer Stunde allmählich in kleinen Portionen zu dem o-Kresol gegeben und durch gute Kühlung dafür gesorgt, dass keine zu starke Erwärmung auftrat. Dabei war die Sulfuration nicht nur eine vollständige, sondern nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte kristallisierte die Sulfosäure aus dem Reaktionsgemische in der Weise, dass der ganze Kolbeninhalt erstarrte. Es musste jedoch die Vorsicht angewendet werden, den Kolben mit einem mit Chlorcalciumrohre versehenen Korke verschlossen zu halten. Die strahlig kristallinische Masse wurde auf Ton gestrichen und in einen Vacuumexsiccator gestellt. Dabei wurde die Säure in Form schön weisser, leicht zerfliesslicher Nädelchen erhalten. In Wasser waren dieselben sehr leicht löslich, auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässerigen Lösung entstand sofort ein weisser Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löste. Bei Zugabe einer Lösung von Chlorkalium (nicht im Überschuss) zur wässerigen Lösung der Säure entstand kein Niederschlag. Wurde aber bis zum Entstehen einer Trübung Alkohol zugegeben und bis zum völligen Klarwerden der Lösung schwach erwärmt, so kristallisierte das Kaliumsalz in Form perlmutterglänzender Blättchen aus. Beim Kochen der Säure mit verdünnter Salpetersäure entstand ein Dinitrokresol vom Schmelzpunkt 86° C. Es lag also in Wirklichkeit die 2-Kresol-5-sulfosäure vor.

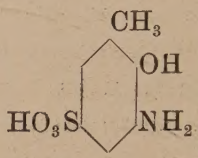
Zur Gewinnung der Nitrosäure wurde die wässerige Lösung der Kresolsulfosäure unter Anwendung eines Rührwerkes langsam in kalt gehaltene Salpetersäure einfliessen gelassen. Nachdem alle Säure zugegeben war, wurde noch, damit die Nitrierung ja vollständig sei, zwölf Stunden stehen gelassen. Die überschüssige Salpetersäure wurde mit Baryum-

karbonat neutralisiert. Dabei war jedoch schon teilweise neutrales Baryumsalz der Nitrosäure entstanden. Es wurde nun konzentrierte Salzsäure zugesetzt, bis die rote Farbe gerade in eine gelbe übergegangen war, dann aufgekocht, von eventuellen Verunreinigungen durch Filtrieren befreit und etwas eingedampft. Beim Stehen an einem kühlen Orte kristallisierte dann das saure Baryumsalz in Form gelber, stark glänzender Schuppen, die sowohl dem Ansehen nach, als auch unter dem Mikroskop, mit dem sauren Baryumsalz der durch Sulfurieren von o-Nitro-o-kresol erhaltenen Nitrosäure übereinstimmten. Es wurde also die Voraussetzung, dass beide Säuren identisch seien, bestätigt.

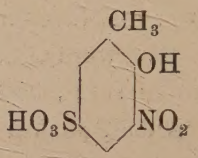
Um noch weitere Anhaltspunkte hiefür zu bekommen, wurde noch das sehr charakteristische saure Strontiumsalz hergestellt. Es wurde so lange verdünnte Schwefelsäure zur warmen Lösung des sauren Baryumsalzes in Wasser gegeben, bis auf weiteren Zusatz kein Baryumsulfat mehr entstand. Letzteres wurde abfiltriert, das Filtrat mit Strontiumchlorid versetzt und etwas eingeengt. Beim Stehenlassen schieden sich citronengelbe Nädelchen aus, die sich allmählich in honiggelbe zu Gruppen vereinigte Blättchen umwandelten. Auch wurde die entsprechende Amidosäure, durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure, dargestellt. Auch sie erwies sich mit der durch Sulfurieren des o-Nitro-o-kresols und nachfolgende Reduktion erhaltenen Amidokresolsulfosäure identisch sowohl bei blossem Anschauen als auch unter dem Mikroskop. Beim Diazotieren und nachherigem Kuppeln mit β-Naphtol lieferte sie den gleichen in alkalischer Lösung blauvioletten und in saurer Lösung rosaroten Farbstoff.

Es stimmen also beide Nitrosäuren in ihrem sauren Baryum- und Strontiumsalz überein, wie auch die entsprechenden Amidosäuren die gleichen sind.

Da nun die nach dem Höchster Verfahren hergestellte Amidosäure die Konstitution



hat, so muss die durch Sulfurieren von o-Nitro-o-kresol erhaltene Nitrokresolsulfosäure die Konstitution



haben, womit also der Konstitutionsbeweis erbracht ist.